

PRÁCTICA 3

DETERMINACIÓN DEL OXÍGENO DISUELTO POR EL MÉTODO DE WINKLER

1.- FUNDAMENTO TEÓRICO.

1.1.- Generalidades.

La solubilidad de los gases sigue la ley de Henry, es decir, que la cantidad de gas que se disuelve es proporcional al coeficiente de solubilidad, α , propio de cada gas. A la concentración C del gas en cuestión, en la fase gaseosa, y a la presión P en contacto con el agua, el volumen de gas disuelto es:

$$V = \alpha C P$$

El coeficiente de solubilidad, α , para el oxígeno, a 10¹ C, vale 0,038. Su solubilidad, estando el gas puro en contacto con el agua, a una presión de 1 bar y 10¹ C, es de 54,2 mg/l.

La solubilidad del oxígeno en agua está relacionada con muchos factores; además de los citados (temperatura y presión), hay que destacar la concentración salina del agua.

Además, el origen del agua o su procedencia condiciona el nivel del oxígeno disuelto. Así, las aguas profundas o subterráneas suelen contener solo algunos miligramos de oxígeno por litro. En contraposición, las aguas superficiales pueden contener cantidades importantes, cercanas a la saturación.

En los estudios de este parámetro, las variaciones de la concentración en oxígeno son tan importantes como el valor absoluto. Se deberá investigar la causa de cualquier variación; ello puede ser función de la presencia de vegetales, de materia orgánica oxidable, de organismos y de gérmenes aerobios, así como de las perturbaciones en la interfase producidas por los cambios atmosféricos (existencia de grasas, de hidrocarburos, de detergentes, etc.).

En zonas donde existe débil tasa de renovación (lagos, bahías, etc.), la concentración de oxígeno disuelto tiende a disminuir con la profundidad y, por consiguiente, los fenómenos anaerobios pueden desarrollarse en los fondos.

La solubilidad del oxígeno disminuye al elevarse la temperatura. A ello se suma el crecimiento en consumo de oxígeno por parte de los peces y las bacterias que se multiplican. Estas causas pueden conducir a gustos y olores desagradables en las aguas. Las normas europeas indican como concentración límite mínima la cifra de 5 mg/l. El agua saturada de aire, a 20¹ C y bajo presión normal contiene 9,1 mg/l de oxígeno.

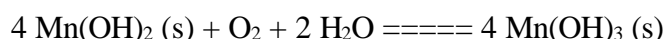
En ingeniería es muy importante conocer la acción del agua sobre los materiales. El agua pura ataca siempre al hierro, ya que, termodinámicamente, las dos sustancias no presentan ningún aspecto común de estabilidad. Sin embargo, la cinética del proceso, que siempre es electroquímico, es muy distinta según exista o no presencia de oxígeno, apareciendo en el segundo caso la corrosión.

Evaluar el nivel de oxígeno disuelto en las aguas de las redes de distribución es muy

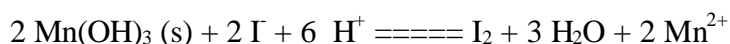
necesario. Así, las aguas bicarbonatadas cálcicas, suficientemente oxigenadas (no inferior a 5 mg/l de oxígeno disuelto) y en equilibrio carbónico, tienen la propiedad de provocar, en frío, la formación de una capa protectora natural, llamada capa de Tillmans, a base de precipitado mixto de CaCO_3 y de óxidos de hierro. La existencia de esta capa protectora natural garantiza la protección de un gran número de redes de distribución de aguas de pozo preaireadas o aguas de río. Pero, desde el punto de vista industrial, las aguas de calderas (alta presión y temperatura) no deben contener más de 0,3 mg/l de oxígeno disuelto.

1.2.- Fijación y determinación del oxígeno disuelto.

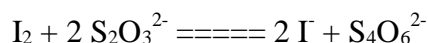
El oxígeno disuelto puede reaccionar cuantitativamente con un exceso de hidróxido de manganeso (II), transformándose rápidamente en hidróxido de manganeso (III):



Al acidificar, el hidróxido de manganeso (III) producido oxida al yoduro, formándose yodo:



El yodo producido, equivalente al oxígeno que había en la muestra, puede ser valorado con tiosulfato sódico, según la reacción:



Debido a que un mol de oxígeno equivale a dos moles de yodo, se requerirán cuatro moles de tiosulfato por cada mol de oxígeno disuelto.

2.- OBJETIVO DE LA PRÁCTICA.

Determinación de la concentración de oxígeno disuelto, en una muestra de agua potable, aplicando el método de Winkler.

3.- MATERIAL Y PRODUCTOS.

3.1.- MATERIAL.

- 1 matraz Winkler de 250 mL.
- 1 trípode.
- 1 pinza de bureta.
- 1 bureta de 50 mL.
- 1 pipeta de 10 mL.
- 3 cuentagotas.
- 1 probeta de 100 mL.
- 1 matraz erlenmeyer de 100 mL.
- 1 matraz aforado de 25 mL.
- 1 matraz aforado de 100 mL.
- 2 vasos de precipitado de 400 mL.
- 2 vaso de precipitado de 200 mL.

2 frascos de plástico de 200 mL.
2 frascos opacos.
1 varilla de vidrio.
1 frasco de agua destilada.
1 pipeteador.

3.2.- REACTIVOS.

Sulfato de manganeso (II).
Yoduro de potasio.
Hidróxido de sodio.
Almidón.
Yoduro de mercurio.
Ácido sulfúrico.

4.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

4.1.- Proceso experimental

El método de Winkler para la determinación del oxígeno disuelto implica el tratamiento de la muestra con un exceso de manganeso (II), yoduro de potasio e hidróxido de sodio. El hidróxido de manganeso (II) blanco producido reacciona rápidamente con el oxígeno para formar hidróxido de manganeso (III) marrón. Posteriormente se acidifica la muestra, produciéndose la oxidación del yoduro a yodo, reduciéndose el manganeso (III) a manganeso (II). Finalmente, se valora el yodo, equivalente al oxígeno disuelto, con disolución patrón 0,01 N de tiosulfato sódico.

Con objeto de que no se pierda muestra, o bien se introduzca aire en la misma, deberán extremarse las precauciones. El frasco Winkler es el óptimo para la toma de muestra y posterior adición de reactivos. No obstante, pueden usarse frascos corrientes de 250 ml con tapón de vidrio. Nota: la muestra debe estar libre de cualquier soluto que pueda oxidar al yoduro o reducir al yodo. Se han desarrollado numerosas modificaciones para poder aplicarse el método Winkler a tales muestras.

4.2.- Metodología del proceso.

I. Preparación de las disoluciones

a) *Sulfato de manganeso (II)*. Tomar 9 g de $\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ en un vaso de precipitado. Añadir 6-7 mL de agua destilada y disolver. Enrasar en un matraz aforado de 25 mL con agua destilada.

b) *Yoduro de potasio-hidróxido de sodio*. Disolver 4 g de KI en unos 5 mL de agua destilada. Añadir 6,6 mL de NaOH al 50 % p/v y diluir hasta 25 mL. **PRECAUCIÓN** : El NaOH concentrado es muy corrosivo para la piel. Usar guantes y lavar inmediatamente con abundante agua las zonas afectadas.

c) *Tiosulfato de sodio* 0,01 N. Hervir 400 mL de agua destilada durante 5-10 minutos. Dejar enfriar y disolver en un vaso de precipitado 0,62 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Emplear unos 100 mL de agua destilada hervida. Transferir la disolución a un matraz de 250 mL, enrasando con agua destilada hervida. La disolución así preparada debe guardarse en un frasco de color topacio.

d) *Indicador de almidón.* Hacer una pasta mezclando 0,5 g de almidón soluble y 2,5 mg de HgI_2 en unos 10 mL de agua. Verter esta suspensión en 250 mL de agua hirviendo y calentar hasta que se clarifique. Enfriar y guardar en un frasco tapado. Entre 3 y 5 mL de esta preparación será suficiente para la mayoría de las valoraciones.

II. Procedimiento

1) Llenar el frasco Winkler con la muestra de agua del grifo, teniendo cuidado de evitar la exposición al aire. Si es agua presurizada, ésta se introduce mediante un tubo que llegue al fondo del frasco. Cuando el agua se desborde, sacar el tubo con cuidado y cerrar la botella, sin introducir burbujas de aire, con el tapón adecuado. Tome la temperatura al agua en el menor tiempo posible.

2) Abrir y adicionar rápidamente, por debajo de la superficie (con un cuentagotas), 1 mL de disolución de MnSO_4 . De la misma manera, introducir 1 mL de la disolución de KI-NaOH (USAR GUANTES).

3) Tapar el frasco con cuidado de no atrapar aire y limpiarlo externamente con un papel, todo ello usando guantes. A continuación, invertir con cuidado el frasco presionando el tapón para que no se salga. De este modo, distribuiremos uniformemente el precipitado formado.

4) Una vez que el precipitado se ha sedimentado por lo menos 3 cm por debajo del tapón, añadir 1 mL de H_2SO_4 18 molar, también con un cuentagotas y por debajo de la superficie. Volver a tapar y mezclar hasta que el precipitado se disuelva.

5) Tomar con una probeta 50 mL exactamente de la disolución acidulada e introducirlos en un matraz erlenmeyer de 100 mL. Valorar rápidamente con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 N hasta que el color del yodo palidezca. En este momento añadir 5 mL de indicador de almidón y completar la valoración hasta decoloración. Anotar en este punto el volumen de tiosulfato gastado, V_{ts} , para valorar los 50 mL de muestra.

6) Realizar la valoración dos veces. Si los resultados son muy distintos, realizarla una tercera vez y desechar el valor erróneo.

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

- *Primera valoración de 50 mL de la disolución yodada*

Volumen gastado de tiosulfato sódico: $V_{ts} =$ _____ mL

Milimoles de tiosulfato sódico gastados: $V_{ts} \times 0,01 =$ _____ milimoles

Milimoles de O_2 en la muestra = $1/4$ milimoles de tiosulfato sódico = _____ milimoles

- *Segunda valoración de 50 ml de la disolución yodada*

Volumen gastado de tiosulfato sódico: $V_{ts} =$ _____ mL

Milimoles de tiosulfato sódico gastados: $V_{ts} \times 0,01 =$ _____ milimoles

Milimoles de O_2 en la muestra = $1/4$ milimoles de tiosulfato sódico = _____ milimoles

- **Resultado final:**

mg/l de O_2 = milimoles de $\text{O}_2 / 0,05 \text{ L} \times P_m(\text{O}_2) =$ _____ mg/L

6. CUESTIONES.

1. La solubilidad del oxígeno en agua sigue la ley de Henry. Formule y explique dicha ley, teniendo en cuenta la importancia de la temperatura.
2. Describa el fundamento de un método instrumental para determinar el oxígeno disuelto y compare sus ventajas e inconvenientes con el método de Winkler.
3. Buscar un diagrama o tabla de porcentaje de saturación de oxígeno en agua y sitúe la concentración de oxígeno obtenida en su muestra y valore su importancia, considerando el tipo de agua analizada.